

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-171928

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

G03C 1/09

G03C 5/26

(21)Application number : 11-145224

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1999

(72)Inventor : OZEKI KATSUHISA

(30)Priority

Priority number : 10278255 Priority date : 30.09.1998 Priority country : JP

(54) PHOTOGRAPHIC SILVER HALIDE EMULSION AND PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL USING THE SAME AND ITS DEVELOPMENT PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic emulsion high in sensitivity and low in fog and high in processing stability.

SOLUTION: This silver halide emulsion contains silver chloride of  $\geq 95$  mol% and flat silver halide grains having an aspect ratio of  $\geq 2$  and distances between principal faces of  $\leq 0.13 \mu\text{m}$  and occupying  $\geq 90\%$  of the projection areas of the total silver halide grains in the emulsion layer, and the variation coefficient of the distance of the flat grains is  $\leq 20\%$ . It is preferred that the average corresponding circle diameter of the flat grains is  $\leq 0.8 \mu\text{m}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-171928

(P2000-171928A)

(43)公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 C 1/035		G 0 3 C 1/035	H 2 H 0 1 6
			B 2 H 0 2 3
			C
			K
			M

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-145224	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成11年5月25日(1999.5.25)	(72)発明者	大関 勝久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平10-278255	(74)代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外4名)
(32)優先日	平成10年9月30日(1998.9.30)		Fターム(参考) 2H016 BB01 BB02 BB03 BB04 BC02 BK00 BL00 BM10 2H023 BA02 BA03 BA04 BA05 CA02
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 写真用ハロゲン化銀乳剤、該乳剤を用いた写真感光材料及び該感光材料の現像処理方法

(57)【要約】

【課題】高感度で低カブリであり、且つ、処理安定性の高い写真用ハロゲン化銀乳剤を提供する。

【解決手段】9.5モル%以上の塩化銀を含有し、アスペクト比が2以上で、主面間の距離が0.13μm以下の平板粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上を占め、該平板粒子の主面間の距離の変動係数が20%以下であることを特徴とする写真用ハロゲン化銀乳剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 95モル%以上の塩化銀を含有し、アスペクト比が2以上で、主面間の距離が $0.13\mu\text{m}$ 以下である平板状ハロゲン化銀粒子（平板粒子）が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上を占め、該平板粒子の主面間の距離の変動係数が20%以下であることを特徴とする写真用ハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 該平板粒子の円相当直径の平均値が $0.8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 該平板粒子の円相当直径の変動係数が22%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 該平板粒子が{111}主面を有する平板状粒子からなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項5】 該平板粒子が銀に対して0.2モル%から0.6モル%のヨウ素を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項6】 該平板粒子が銀に対して0.1モル%から4モル%のブロムを含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項7】 該平板粒子がコアと最外層を形成するシェルからなっており、シェル部の沃化銀含有率が2モル%以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項8】 該平板粒子中にブロム濃度が6モル%以上異なるブロム局在相を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項9】 該平板粒子中のブロム局在相中に粒子の全銀量に対して、 $1 \times 10^{-3}$ モル%～ $1 \times 10^{-5}$ モル%のIr化合物を含有することを特徴とする請求項8に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項10】 少なくとも2層の感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、請求項1乃至9のいずれかに記載の乳剤を含む感光性層が、他の感光性層よりも、支持体から離れて位置することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項11】 少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層および支持体からなり、該乳剤層の少なくとも1層が請求項1乃至9のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項12】 dry to dry 60秒以下で処理されることを特徴とする、請求項10または11に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## ＊【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は写真用ハロゲン化銀乳剤、該乳剤を用いた写真感光材料及びその現像処理方法に関するものであり、特に平板状の塩化銀、あるいは塩化銀含有量の高い塩臭化銀、塩沃化銀もしくは塩沃臭化銀粒子からなる写真用ハロゲン化銀乳剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現像処理の簡易迅速性を目的として、塩化銀含有量の高い、所謂高塩化銀粒子（塩化銀含有率95モル%以上の粒子を意味し、以後高塩化銀粒子という）を利用する技術が種々提案されている。高塩化銀粒子を用いることで現像速度が速まり、かつ処理液の再利用性が高まるなどの利点が得られる。このため、カラー印画紙等のプリント用感光材料は高塩化銀粒子を用いるタイプが主流を占めるに至っている。高塩化銀粒子は通常の製造条件では{100}面を外表面とする粒子（以下{100}粒子という）になり、実用的に用いられてきた粒子も立方体であった。近年では比表面積（体積に対する表面積の割合）が大きく有効に分光増感でき、現像後の被覆力が大きい等の利点を有する平板状の{100}粒子も開発され、その例が米国特許第5320938号、同5264337号、同5292632号等に開示されている。分光増感効率が高いことは、青感性領域において光吸収が沃臭化銀粒子に比較してわずかな高塩化銀粒子では特に重要である。しかしながら、高塩化銀{100}粒子は常用の臭化銀粒子に比較してかぶり易いという問題点を有していた。この問題を克服するために、高塩化銀で{111}面を外表面とする粒子（以下{111}粒子という）が利用された。この例が特開平6-138619号に開示されている。高塩化銀で{111}粒子を製造するためには特別な工夫が必要である。We yは米国特許第4399215号でアンモニアを用いて高塩化銀平板粒子を製造する方法を開示している。アンモニアを用いると、溶解度の高い塩化銀粒子をさらに高い溶解度で製造することとなり、実用的に有用な小サイズ粒子を製造するには困難を生じた。また製造時のpHが8～10と高く、かぶりが発生しやすいという不利も有していた。Maskaskyは米国特許第5061617号でチオシアン酸塩を用いて製造した高塩化銀{111}粒子を開示している。チオシアン酸塩はアンモニア同様塩化銀の溶解度を増大させる。その他、高塩化銀粒子で{111}面を外表面とする粒子を形成するために粒子形成時に添加剤（晶相制御剤）を用いる方法が知られている。以下に示す。

＊

特許番号	晶相制御剤	発明者
US4400463	アザインデン類＋ チオエーテルペプチダー	マスカスキー
US4783398	2-4-ジチアゾリジノン	御船等

3		4
US 4 7 1 3 3 2 3	アミノピラゾロピリミジン	マスカスキー
US 4 9 8 3 5 0 8	ビスピリジニウム塩	石黒等
US 5 1 8 5 2 3 9	トリアミノピリミジン	マスカスキー
US 5 1 7 8 9 9 7	7-アザインドール系化合物	マスカスキー
US 5 1 7 8 9 9 8	キサンチン	マスカスキー
特開昭 6 4 - 7 0 7 4 1	色素	西川等
特開平 3 - 2 1 2 6 3 9	アミノチオエーテル	石黒
特開平 4 - 2 8 3 7 4 2	チオ尿素誘導体	石黒
特開平 4 - 3 3 5 6 3 2	トリアゾリウム塩	石黒
特開平 2 - 3 2	ビスピリジニウム塩	石黒等
特開平 8 - 2 2 7 1 1 7	モノピリジニウム塩	大関等

【0003】この結果、比較的サイズの大きい、平均円相当径（投影面積の円相当直径の平均）が $1\mu\text{m}$ 程度の粒子が得られるようになった。しかしながら実用的には、高塩化銀でさらにサイズが小さく、厚みも薄い平板粒子が望まれていた。特に薄い平板粒子は比表面積が大きく望まれていた。薄い高塩化銀{111}平板粒子の例としては米国特許第5,217,858号あるいは同5,183,732号に開示されている。しかしながら、平板粒子の厚みが低下すると、現像処理中に粒子が溶解しやすくなるという問題を生じる。実際のカラー現像処理では、現像液→定着・漂白液→水洗水を感材は通過する。そのため、定着・漂白液が現像液に混入する危険性が高く、その結果、溶解物理現象が生じて写真性が損なわれる（増感、硬調化する）。この現象は粒子サイズの減少によっても促進される。さらに、粒子厚みやサイズの分布が大きい（多分散）と、分布中の薄い部分を占める粒子や小サイズ部分の粒子は特に溶解しやすく、処理液安定性が低いという問題を生じる。前述の特許中には平均円相当径が $0.8\mu\text{m}$ 以下の平板粒子が開示されているが、該平板粒子の全投影面積に占める割合は85%であった。また、ヨウドを含む粒子の場合には70%であった。粒子形態の異なる粒子が混在した場合、増感色素吸着や化学増感の粒子間不均一を生じ、写真特性を損なうという問題も引き起こす。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度で低カブリであり、現像処理安定性の良い高塩化銀平板粒子から写真用ハロゲン化銀乳剤、該乳剤を用いる写真感光材料及び該感光材料の現像処理方法を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下により達成された。

1. 95モル%以上の塩化銀を含有し、アスペクト比が2以上で、主面間の距離が $0.13\mu\text{m}$ 以下の平板粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上を占め、該平板粒子の主面間の距離の変動係数が20%以下であることを特徴とする写真用ハロゲン化銀乳剤。

2. 該平板粒子の円相当直径の平均値が $0.8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする1に記載のハロゲン化銀乳剤。

3. 該平板粒子の円相当直径の変動係数が22%以下であることを特徴とする1または2に記載のハロゲン化銀乳剤。

4. 該平板粒子が{111}主面を有する平板状粒子からなることを特徴とする1～3に記載のハロゲン化銀乳剤。

5. 該平板粒子が銀に対して0.2モル%から0.6モル%のヨウドを含むことを特徴とする1～4に記載のハロゲン化銀乳剤。

6. 該平板粒子が銀に対して0.1モル%から4モル%のブロムを含むことを特徴とする1～5に記載のハロゲン化銀乳剤。

7. 該平板粒子がコアと最外層を形成するシェルからなっており、シェル部の沃化銀含有率が2モル%以上であることを特徴とする1～6に記載のハロゲン化銀乳剤。

8. 該平板粒子中にブロム濃度が6モル%以上異なるブロム局在相を含むことを特徴とする、1～7に記載のハロゲン化銀乳剤。

9. 該ブロム局在相中に粒子の全銀量に対して、 $1 \times 10^{-8}$ モル%～ $1 \times 10^{-5}$ モル%のIr化合物を含有することを特徴とする8に記載のハロゲン化銀乳剤。

10. 少なくとも2層の感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、1から9に記載の乳剤を含む感光性層が、他の感光性層よりも支持体から離れて位置することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

11. 少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層および支持体からなり、該乳剤層の少なくとも1層が、1から9のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

12. dry to dry 60秒以下で処理されることを特徴とする、10または11に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】平板粒子形成法について述べる。

まず、{111}平板粒子について述べる。本発明の

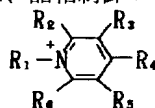
{111}平板粒子は基本的に、核形成、熟成および成長の3段階により形成される。極微粒子を形成する場合

には、成長過程を除くこともできる。

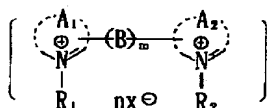
【0007】＜核形成＞平板状粒子はふたつの平行な双晶面を形成することにより得られる。双晶面の形成は温度、分散媒（ゼラチン）、ハロゲン濃度等により左右されるのでこれらの適当な条件を設定しなければならない。晶相制御剤を核形成時に存在させる場合にはゼラチン濃度は0.1%～10%が好ましい。また、粒子を単分散化するためには、核形成に際して晶相制御剤を用いないのが好ましいことが特開平8-184931号に開示されている。晶相制御剤を核形成時に用いない場合にはゼラチン濃度は0.03%～10%、好ましくは0.05%～1.0%である。塩化物濃度は0.001モル/リットル～1モル/リットル、好ましくは0.003モル/リットル～0.1モル/リットルである。核形成温度は2℃～60℃まで任意の温度を選べるが5℃～45℃が好ましく、特に5℃～35℃が好ましい。核形成に用いるゼラチンとしては分子量10万以上の高分子量ゼラチンが好ましい。平板核形成にはpC1は1.2から2.3が好ましいが、厚みを単分散化するためには1.2から1.8が好ましい。

【0008】＜熟成＞最初の核形成段階で平板粒子の核が形成されるが、核形成直後には反応容器内には平板粒子以外の核も多数含まれる。そのため、核形成後、熟成を行い、平板粒子のみを残存させ他を消滅させる技術が必要となる。通常のアストワルド熟成を行うと、平板粒子核も溶解消滅するため、平板粒子核が減少し、結果として得られる平板粒子のサイズが増大してしまう。これを防止するために、晶相制御剤を添加する。特にフタル化ゼラチン、琥珀化ゼラチンやトリメリットゼラチンを併用することは、晶相制御剤の効果を高め、平板粒子の溶解を防止できるとともに厚みの単分散化に有効である。この際、晶相制御剤とゼラチンの比率は需要であり、フタル化、琥珀化あるいはトリメリットゼラチン1gあたり、 $3 \times 10^{-6}$  から  $6 \times 10^{-6}$  モルの晶相制御剤を併用するのが好ましい。併用する場合には、晶相制御\*

一般式 (I)



一般式 (II)



【0012】一般式 (I) において、R1 は炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、炭素数2～20のアルケニル基（例えば、アリル

\* 剤とゼラチン溶液とを同時に添加しても、あるいは時間をずらして添加してもよいが、予め両者を混合した溶液を添加するのが好ましい。熟成中のpAgは特に重要であり、銀塩化銀電極に対して60～130mVが好ましい。熟成温度は核形成温度よりも高くするのが効率的である。特に核形成温度に対して15℃以上高くすることが好ましい。

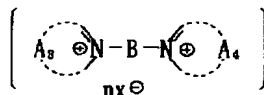
【0009】＜成長＞次に、形成した核を物理熟成及び銀塩とハロゲン化物の添加により、晶相制御剤存在下に成長させる場合について述べる。この際には、塩化物濃度は5モル/リットル以下、好ましくは0.05～1モル/リットルである。粒子成長時の温度は10℃～95℃の範囲で選択できるが、30℃～75℃の範囲が好ましい。晶相制御剤の全使用量は完成乳剤中のハロゲン化銀1モルあたり、 $6 \times 10^{-5}$  モル以上、特に  $3 \times 10^{-4}$  モル～ $6 \times 10^{-2}$  モルが好ましい。晶相制御剤の添加時期としては、ハロゲン化銀粒子の核形成時から物理熟成、粒子成長途中のどの時期でもよい。晶相制御剤は予め反応容器内に添加してもよいが、小サイズ平板粒子形成する場合には、粒子成長とともに反応容器内に添加し、その濃度を増大させるのが好ましい。核形成時あるいは成長時に使用した分散媒量が成長にとって不足の場合には添加により補う必要がある。成長には10g/リットル～100g/リットルのゼラチンが存在するのが好ましい。補うゼラチンとしてはフタル化ゼラチンあるいはトリメリットゼラチンが好ましい。粒子形成時のpHは任意であるが中性から酸性領域が好ましい。

【0010】本発明の{111}塩化銀平板粒子を形成するために用いる晶相制御剤については、前述の如く多くの化合物が開示されているが、一般式 (I)、(II) および (III) の化合物が好ましく、特に一般式 (I) の化合物が好ましい。

【0011】

【化1】

一般式 (III)



基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基）、炭素数7～20のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基）が好ましい。R1 で表される各基は置換されていてもよい。置換基としては以下のR2～R6で表される置換可能な基が挙げられる。

【0013】R2、R3、R4、R5 および R6 はそれ

それぞれであっても異なってもよく、水素原子またはこれを置換可能な基を表す。置換可能な基としては以下のものが挙げられる。ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基（例えば、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、モルホリノ基等）、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、りん酸アミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホ基、ニトロ基、スルフィノ基、アンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ基等）、ホスホニオ基、ヒドラジノ基等である。これらの基はさらに置換されていてもよい。 $R_2$  と  $R_3$ 、 $R_3$  と  $R_4$ 、 $R_4$  と  $R_5$ 、 $R_4$  と  $R_6$  は縮環してキノリン環、イソキノリン環、アクリジン環を形成してもよい。 $X^-$  は対アニオンを表す。対アニオンとしては例えば、ハロゲンイオン（クロロイオン、臭素イオン）、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。一般式 (I) において好ましくは、 $R_1$  がアラルキル基を表し、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  の少なくとも一つがアリール基を表す。一般式 (I) においてより好ましくは、 $R_1$  がアラルキル基を表し、 $R_4$  がアリール基を表し、 $X^-$  がハロゲンイオンを表す。これらの化合物例が欧州特許公開 (EP) 第0723187A号公報に晶癖制御剤1~29として記載されているが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0014】次に一般式 (II) 及び (III) の化合物について詳細に説明する。 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  および  $A_4$  は、含窒素ヘテロ環を完成させるための非金属元素を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮環してもかまわない。 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  および  $A_4$  で構成されるヘテロ環は置換基を有してもよく、それぞれが同一でも異なってもよい。置換基としてはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。好ましい例としては、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  および  $A_4$  は5~6員環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピラジン環、ピラミジン環など）を挙げることができる。さらに好ましい例としてピリジン環を挙げることができる。 $B$  は2価の連結基を表す。2価の連結基とはアルキレン、アリーレ

ン、アルケニン、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R_2)-$  ( $R_2$  はアルキル基、アリール基、水素原子を表す。) を単独または組み合わせて構成されるものを表す。好ましい例としては、 $B$  はアルキレン、アルケニレンを挙げることができる。 $R_1$  と  $R_2$  は炭素数1以上20以下のアルキル基を表す。 $R_1$  と  $R_2$  は同一でも異なってもよい。アルキル基とは、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  および  $A_4$  の置換基として挙げた置換基と同様である。好ましい例としては、 $R_1$  と  $R_2$  はそれぞれ炭素数4~10のアルキル基を表す。さらに好ましい例として置換あるいは無置換のアリール置換アルキル基を表す。 $X$  はアニオンを表す。例えば、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オギザラートを表す。 $n$  は0または1を表し、分子内塩の場合には  $n$  は0である。一般式 (II) または一般式 (III) で表される化合物の具体例として特開平2-32号に開示されている化合物例 (1)~(42) 及び米国特許第5,432,052号に開示されている化合物例 (1)~(32) があるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0015】次に {100} 平板粒子について説明する。{100} 平板粒子は {100} 面を主平面とした平板状粒子である。該主平面の形状は、直角平行四辺形状または、該直角平行四辺形のある一つの角が欠落した3~5角形状（欠落した形状とは、その角を頂点とし、その角をなす辺によって形成される直角三角形部分）、または該欠落部分が2つ以上4つ以下存在する4~8角形状等がある。欠落した部分を補った直角平行四辺形状を、補充四辺形とすると、該直角平行四辺形および該補充四辺形の隣接辺比率（長辺の長さ/短辺の長さ）は1~6、好ましくは1~4、より好ましくは1~2である。

【0016】{100} 主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、ゼラチン水溶液のような分散媒中に銀塩水溶液とハロゲン化物塩水溶液を攪拌しながら添加、混合することにより行うが、この時、例えば、特開平6-301129号、同6-347929号、同9-34045号、同9-96881号では、ヨウ化銀またはヨウ化物イオンを、あるいは、臭化銀または臭化物イオンを存在させ、塩化銀との結晶格子の大きさの違いから核に歪みを生じさせ、螺旋転位の様な異方成長性を付与する結晶欠陥を導入する方法が開示されている。該螺旋転位が導入されると、低過飽和条件ではその面での2次元核の形成が律速ではなくなるため、この面での結晶化が進み、螺旋転位を導入することによって平板状の粒子が形成される。ここで低過飽和条件とは臨界添加時の好ましくは35%以下、より好ましくは2~20%を示す。該結晶欠陥が螺旋転位であると確定されたわけでは無いが、転位の導入された方向、あるいは粒

子に異方成長性が付与される事から螺旋転位である可能性が高いと考えられている。平板粒子をより薄くする為には、導入された該転位保持が好ましい事が特開平 8-122954 号、同 9-189977 号に開示されている。

【0017】核形成時の混合は重要で、厚みの単分散な平板粒子を形成するためには攪拌効率が高く、硝酸銀およびハロゲン水溶液が短時間に混合される必要がある。特開昭 51-83097 号に記載の混合装置を使用した場合には、攪拌回転数は 800 から 2000 rpm が好ましく、1000 から 2000 rpm が特に好ましい。

【0018】また、特開平 6-347928 号ではイミダゾール類、3, 5-ジアミノトリアゾール類を用いたり、特開平 8-339044 号ではポリビニルアルコール類を用いるなどして、{100} 面形成促進剤を添加して {100} 平板粒子を形成する方法が開示されている。しかしながら、本発明はこれらに限定される物ではない。

【0019】本発明のハロゲン化銀粒子は乳剤中の粒子の全投影面積の 90% 以上が、主面間の距離が  $0.13 \mu\text{m}$  以下で、アスペクト比が 2 以上の平板粒子である。一般に平板粒子の形態は、2つの平行な面を有する平板状であり、該 2つの平行な面を主面といい、主面間の距離を「厚み」という。厚みは好ましくは  $0.1 \mu\text{m}$  以下、特に好ましくは  $0.02 \mu\text{m} \sim 0.08 \mu\text{m}$  である。粒子厚みの均一性は重要で、本発明のハロゲン化銀粒子の厚みの変動係数（標準偏差を平均値で除した値）は 20% 以下である。特に好ましくは 16% 以下である。粒子の厚みは、金属蒸着を併用したカーボンレプリカ法電子顕微鏡写真の影の長さより求めることができる。また、全平板粒子の平均円相当径は  $0.3 \mu\text{m}$  から  $1.0 \mu\text{m}$  まで任意に選ぶことができる。ここで、円相当径とは、電子顕微鏡写真における粒子の投影面積に等しい面積の円の直径を云う。また、その直径/厚みの比をアスペクト比という。円相当径は、迅速処理感材に使用する粒子としては  $0.3 \mu\text{m}$  から  $0.8 \mu\text{m}$  の小サイズ域が好ましい。そして、小サイズ域では前述の溶解物理現象による、処理の安定性が減少するため、本発明の効果が顕著であり、特に重要な領域となる。さらに、円相当径の分布は単分散であることが好ましく、円相当径の変動係数は 22% 以下であるとき本発明の効果は最大となる。アスペクト比の平均は好ましくは 5 以上であり、より好ましくは 8 以上 20 以下である。

【0020】本発明の平板粒子は塩化銀含有量が 95 モル%以上の粒子であるが、特に 98% 以上が塩化銀であることが好ましい。本発明の平板粒子は均一な構造であってもよいが、コア部とコア部を取り囲むシェル部から構成される、いわゆるコア/シェル構造が好ましい。コア部は 95% 以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなってい

てもよい。シェル部は全粒子体積の 50% 以下であることが好ましく、20% 以下であることが特に好ましい。

【0021】本発明の平板粒子は沃化銀を全銀量に対して、0.1 モル% から 0.8 モル% 含有することが好ましい。特に 0.2 モル% から 0.6 モル% 含有することが好ましい。ヨウ化銀はシェル部（最表層）に含有されるのが好ましい。シェル部のヨウ化銀含有量は 1.0 モル% から 13 モル% であることが好ましく、2 モル% から 10 モル% であることが特に好ましい。沃化銀を含有することにより、厚みの単分散化による処理安定性の効果が促進される。また、臭化銀を含有することによっても、厚みの単分散化による処理安定性の効果が促進される。臭化銀含有率は 0.1 モル% から 4 モル% が好ましい。粒子内の臭化銀含有率はコア部よりもシェル部が高いことが好ましい。また、粒子内にブrom含有率が 6 モル% 以上異なる相（ブrom局在相）が存在するのが好ましい。具体的には、シェル部に、他の部分より臭化銀含有率が 6 モル% 以上高いブrom局在相を有することが好ましい。該ブrom局在相中に粒子の全銀量に対して、 $1 \times 10^{-8}$  モル%  $\sim 1 \times 10^{-5}$  モル% の I r 化合物を含有することが好ましい。これにより、平板粒子の形態が安定化されるとともに、高照度露光での写真性が改良される。

【0022】晶相制御剤が粒子形成後も粒子表面に存在すると、増感色素の吸着や現像に影響を与える。そのため、晶相制御剤は粒子形成後に除去することが好ましい。ただし、晶相制御剤を除去した場合、高塩化銀粒子は通常の条件では {111} 面を維持するのが困難である。したがって、増感色素等写真的に有用な化合物で置換して粒子形態を保持することが好ましい。この方法については、特願平 7-230906 号、特願平 7-289146 号、米国特許第 5,221,602 号、同 5,286,452 号、同 5,298,387 号、同 5,298,388 号、同 5,176,992 号等に記載されている。

【0023】上記方法により晶相制御剤は粒子から脱着するが、脱着した晶相制御剤を水洗により乳剤外へ除去するのが好ましい。水洗温度としては、保護コロイドとして通常用いられるゼラチンが凝固しない温度で行うことができる。水洗方法としては、フロキュレーション法や限外ろ過法等の種々の公知技術を用いることができる。本発明でピリジニウム塩を晶相制御剤として用いる場合、水洗温度は  $40^{\circ}\text{C}$  以上が好ましく、特に  $50^{\circ}\text{C}$  以上が好ましい。また、晶相制御剤は低 pH で粒子より脱着が促進される。したがって、水洗工程の pH は粒子が過度に凝集しない限りの低い pH が好ましい。

【0024】本発明のハロゲン化銀粒子には周期律表 VI 族金属、即ちオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄から選ばれた金属のイオンまたはその錯イオンを単独ま

たは組み合わせる用いることができる。更にこれらの金属は、複数種用いてもよい。上記金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中に添加するか、あるいは予め、金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形でハロゲン化銀乳剤に添加し、この乳剤を溶解させる等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成、粒子形成直後のいずれかで

【0025】本発明のハロゲン化銀粒子には、用いる金属イオンの提供化合物のうち50モル%以上、好ましくは80モル%以上が、より好ましくは100%がハロゲン化銀粒子表面から粒子体積の50%以下に相当するまでの表面層に局在しているのが好ましい。この表面層の体積は好ましくは30%以下である。金属イオンを表面層に局在させることは、内部感度の上昇を抑制し、高感度を得るのに有利である。こうしたハロゲン化銀粒子の表面層に集中させて金属イオン提供化合物を含有せしめるには、例えば表面層を除いた部分のハロゲン化銀粒子(コア)を形成した後、表面層を形成するための水溶性銀塩溶液とハロゲン化物水溶液の添加にあわせて金属イオン提供化合物を提供することで行うことができる。

【0026】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、第VIII族金属以外に、その乳剤粒子形成もしくは物理成熟の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感される。化学増感法としてはいわゆる金化合物による金増感法(例えば米国特許第2,448,060号、同3,320,069号)、イリジウム、白金、ロジウム、パラジウム等の金属による増感法(例えば米国特許第2,448,060号、同2,566,245号、同2,566,263号)、含硫黄化合物を用いる硫黄増感法(例えば米国特許第2,222,264号)、セレン化合物を用いるセレン増

感、テルル化合物を用いるテルル増感あるいは錫塩類、\*

\* 二酸化チオ尿素、ポリアミン等による還元増感法(例えば米国特許第2,487,850号、同2,518,698号、同2,521,925号)がある。これらの増感法は単独もしくは併用して用いることができる。

【0027】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界で知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることがでるからである。金増感を施すには、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金塩類、チオ硫酸金類等の化合物を用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて変わるが、ハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。これらの化合物の添加時期は、本発明に用いる化学増感が終了するまでに行われる。本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増加あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感と組み合わせることも好ましく行われる。

【0028】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止するあるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれらの前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は特開昭62-215272号の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される、いわゆる表面潜像型乳剤が好ましい。

【0029】本発明の平板粒子を含むハロゲン化銀乳剤層は他の感光性層よりも支持体から離れた側、即ち、処理液との距離が小さい感光材料表面に近い位置に配置されることが好ましい。定着・漂白液による溶解物理現象は処理液に近い層中のハロゲン化銀粒子においてより深刻となるからである。迅速現像処理を行う場合は、高活性な定着・漂白液を用い、高温で処理する必要が有り、ハロゲン化銀粒子の溶解が促進されるため、本発明の効果が重要となる。

【0030】本発明の写真乳剤の各種添加剤、写真感光材料としての層構成、現像液などの処理液組成などについては特に制限はなく、例えば、下記の公知例での記載を参考にする事が出来る。

写真要素	特開平7-104448号	特開平7-310895号
支持体	7欄12行～12欄19行	5欄40行～9欄26行
安定剤、	75欄9～18行	18欄11行～31欄37行
カブリ防止剤		
化学増感剤	74欄45行～75欄6行	81欄9～17行
分光増感剤	75欄19行～76欄45行	81欄21行～82欄48行
シアンカプラー	12欄20行～39欄49行	88欄49行～89欄19行
イエローカプラー	87欄40行～88欄3行	89欄19行～30行
マゼンタカプラー	88欄4行～89欄19行	32欄34行～77欄44行



13

乳化分散方法  
色像安定剤  
褪色防止剤  
染料  
層構成  
走査露光  
現像液

71欄3行～72欄11行  
39欄50行～70欄9行  
70欄10行～71欄2行  
77欄42行～78欄41行  
39欄11行～26行  
76欄6行～77欄41行  
88欄19行～89欄22行

14

87欄35行～48行  
87欄49行～88欄48行  
9欄27行～18欄10行  
31欄38行～32欄33行  
82欄49行～83欄12行

## 【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げ本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1（極微小サイズ{111}高塩化銀平板粒子

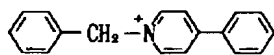
(A)の調製；比較)

水1.2リットル中に塩化ナトリウム2.0g及び不活性ゼラチン2.4gを添加し33℃に保った容器中へ攪拌しながら硝酸銀水溶液60cc(硝酸銀9g)と塩化ナトリウム水溶液60cc(塩化ナトリウム3.22g)をダブルジェット法により1分間で添加した。添加終了1分後に晶相制御剤1を0.8ミリモルを含む水溶液40ccを添加した。さらに1分後に塩化ナトリウム2.0gを添加した。次の25分間で反応容器の温度を60℃に昇温した後、60℃で16分間熟成した。こうして得られた粒子(A)は、全投影面積の90%以上がアスペクト比2以上の平板粒子であり、平均の円相当径0.28μm、平均厚み0.08μmであった。厚みの変動係数は35.1%であった。

## 【0032】

【化2】

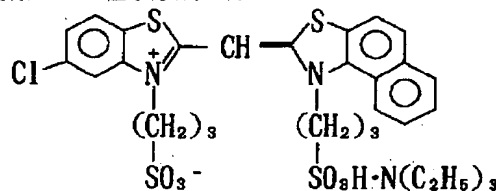
晶相制御剤1



【0033】実施例2（極微小サイズ{111}高塩化銀平板粒子(B)の調製；本発明)

晶相制御剤と同時に10%フタル化ゼラチン溶液290ccを添加した以外は実施例1と同様にして粒子形成を行\*

増感色素A



【0037】温度を40℃に降下させた後、通常のプロキュレーション法で水洗した。水洗後、ゼラチン67gとフェノール(5%)を80cc及び蒸留水を150ccを添加した。さらに苛性ソーダと硝酸銀溶液でpH6.2、pAg7.5に調整した。得られた粒子(D)は全投影面積の95%以上が平板粒子であり、平均の円相当径は1.32μm、平均厚みは0.127μmであった。厚みの変動係数は30.6%であり、円相当径の変動係数は24.0%であった。

【0038】実施例5（粒子(B)を成長させた粒子(E)；本発明)

\* った。得られた粒子(B)は全投影面積の95%以上がアスペクト比2以上の平板粒子であり、平均の円相当径は0.32μm、平均厚みは0.074μmであった。厚みの変動係数は19.8%であった。

【0034】実施例3（極微小サイズ{111}高塩化銀平板粒子(C)の調製；本発明)

晶相制御剤と同時に10%フタル化ゼラチン溶液490ccを添加した以外は実施例1と同様にして粒子形成を行った。得られた粒子(C)は全投影面積の95%以上がアスペクト比2以上の平板粒子であり、平均の円相当径は0.34μm、平均厚みは0.070μmであった。厚みの変動係数は14.6%であった。

【0035】実施例4（粒子(A)を成長させた粒子(D)；比較)

実施例1の熟成後、10%フタル化ゼラチン290cc、晶相制御剤1を0.8ミリモルおよびNaCl3.0gを添加した。添加後、加速された流量で40分間に硝酸銀水溶液(硝酸銀113.1g)とNaCl水溶液(NaCl41.3g)を添加した。添加終了前10分間に黄血塩を一定流量で1×10<sup>-5</sup>モル加えた。添加終了後、KSCNを2.8ミリモル、増感色素Aを0.8ミリモル加えた後、75℃で20分間攪拌、保持した。

【0036】

【化3】

実施例2の熟成後、加速された流量で40分間に硝酸銀水溶液(硝酸銀113.1g)とNaCl水溶液(NaCl41.3g)を添加した。この間、加速された流量(硝酸銀添加量に比例)で晶相制御剤1を0.8ミリモル添加した。添加終了前10分間に黄血塩を一定流量で1×10<sup>-5</sup>モル加えた。添加終了後、KSCNを2.8ミリモル、増感色素Aを0.8ミリモル加えた後、75℃で15分間保持した。温度を40℃に降下させた後、通常のプロキュレーション法で水洗した。水洗後、ゼラチン67gとフェノール(5%)を80cc及び蒸留水を150ccを添加した。さらに苛性ソーダと硝酸銀溶

液で pH 6.2、pAg 7.5 に調整した。得られた粒子 (E) は全投影面積の 95% 以上が平板粒子であり、平均の円相当径は  $1.41 \mu\text{m}$ 、平均厚みは  $0.116 \mu\text{m}$  であった。厚みの変動係数は 18.9% であり、円相当径の変動係数は 22.0% であった。

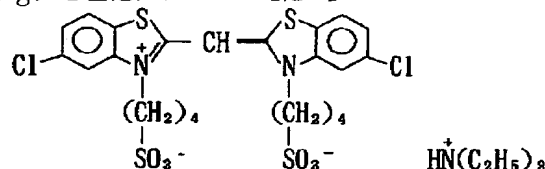
【0039】実施例 6 (粒子 (C) を成長させた粒子 (F) ; 本発明)

実施例 3 の熟成後、実施例 5 と同様の方法で粒子形成および乳剤調製を行った。得られた粒子 (F) は全投影面積の 95% 以上が平板粒子であり、平均の円相当径は  $1.46 \mu\text{m}$ 、平均厚みは  $0.113 \mu\text{m}$  であった。厚みの変動係数は 14.9% であり、円相当径の変動係数は 20.1% であった。

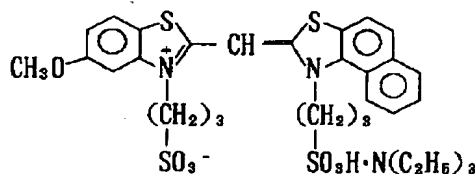
【0040】実施例 7 (小サイズ {111} 平板粒子 (G) ; 比較)

水 1.2 リットル中に塩化ナトリウム 2.0 g 及び不活性ゼラチン 2.4 g を添加し 33°C に保った容器中へ攪拌しながら硝酸銀水溶液 45 cc (硝酸銀 18 g) と塩化ナトリウム水溶液 45 cc (塩化ナトリウム 6.2 g) をダブル

増感色素 B



増感色素 C



【0042】温度を 40°C に下げてから、通常のプロキュレーション法で水洗した。水洗後、ゼラチン 67 g とフェノール (5%) を 80 cc 及び蒸留水を 150 cc を添加した。さらに苛性ソーダと硝酸銀溶液で pH 6.2、pAg 7.5 に調整した。こうして純塩化銀で全投影面積の 95% 以上がアスペクト比 2 以上の平板粒子であって、平均円相当直径  $0.54 \mu\text{m}$  で平均厚み  $0.111 \mu\text{m}$  の平板粒子 (G) を含む乳剤を得た。この粒子の厚みおよび円相当径の変動係数はそれぞれ、21.5% および 24.3% であった。

【0043】実施例 8 (小サイズ {111} 平板 (H) ; 本発明)

10% フタル化ゼラチン水溶液 560 cc を核形成終了 1 分後に、晶相制御剤と同時に添加した以外は実施例 7 と同様の方法で粒子形成を行った。16 分間熟成した時点でハロゲン化銀粒子をサンプリングして電子顕微鏡写真を撮った (図 1 参照)。図 1 での平板粒子の平均円相当直径は  $0.29 \mu\text{m}$  であり、平均厚みは  $0.07 \mu\text{m}$  であった。最終的に得られた乳剤は全投影面積の 95% 以上がアスペクト比 2 以上の平板粒子で、平均円相当直径

【0041】、  
【化 4】  
\* リウム水溶液 45 cc (塩化ナトリウム 6.2 g) をダブルジェット法により 1 分間で添加した。添加終了 1 分後に晶相制御剤 1 を 0.8 ミリモルを添加した。さらに 1 分後に塩化ナトリウム 1.0 g を添加した。次の 25 分間で反応容器の温度を 60°C に昇温した。60°C で 16 分間熟成した後、10% フタル化ゼラチン水溶液 560 g を添加した。次に、晶相制御剤 1 を 0.8 ミリモル加えた。続いて反応容器の pC1 を 1.24 に調整してから、硝酸銀水溶液 255 cc (硝酸銀 102 g) と塩化ナトリウム水溶液 255 cc (塩化ナトリウム 35.3 g) を 11 分間かけて加速された流量で添加した。この間、9 分から 11 分にかけて黄血塩 3 mg を含む水溶液を加えた。添加終了後、1% チオシアン酸カリウムを 27 cc および増感色素 B および C を銀 1 モルあたりそれぞれ  $4.8 \times 10^{-4}$  モルおよび  $3.2 \times 10^{-4}$  モル加えた。この後、75°C に昇温して 20 分間攪拌を続けた。

0.58  $\mu\text{m}$  で平均厚み  $0.102 \mu\text{m}$  の平板粒子 (H) を含む乳剤であった。この粒子の厚みと円相当径の変動係数はそれぞれ、16.6% および 19.5% であった。

【0044】実施例 9 (ヨウドを含む小サイズ {111} 平板 (I) ; 本発明)

粒子形成の最後、9 分から 11 分にかけて、黄血塩 3 mg とともに KI 0.24 g を含む水溶液を加えた以外は実施例 8 と同様の方法で粒子形成を行った。得られた乳剤は全投影面積の 95% 以上がアスペクト比 2 以上の平板粒子で、平均円相当直径  $0.58 \mu\text{m}$  で平均厚み  $0.104 \mu\text{m}$  の平板粒子 (I) を含む乳剤であった。平板粒子 (I) の電子顕微鏡写真を図 2 に示した。この粒子の厚みおよび円相当径の変動係数はそれぞれ、18.6% および 21.5% であった。

【0045】実施例 10 (ヨウドおよびブロムを含む {111} 平板 ; 本発明)

実施例 9 において粒子形成終了後、さらに硝酸銀水溶液 (硝酸銀 1.2 g) および六塩化イリジウムを  $8 \times 10^{-4}$  モル含む KBr 水溶液 (KBr 0.84 g) を一定流

量で5分間で添加した。その後実施例9と同様の方法で水洗を行った。得られた乳剤は全投影面積の95%以上がアスペクト比2以上の平板粒子で、平均円相当直径 $0.60\mu\text{m}$ で平均厚み $0.102\mu\text{m}$ の平板粒子(J)を含む乳剤であった。この粒子の厚みと円相当径の変動係数はそれぞれ、17.3%および20.8%であった。

【0046】実施例11（{100}平板粒子(K)；比較）

特開昭51-83097号に記載の反応容器に〔 $\text{H}_2\text{O}$  1200cc、ゼラチン（メチオニン含率が約 $40\mu\text{mol/g}$ の脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン）25g、 $\text{NaCl}$  1g、 $\text{HNO}_3$  1N液4.5ccを含みpH 4.5〕を入れ、 $40^\circ\text{C}$ に恒温した。攪拌回転数250rpmとしてAg-1液とX-1液を同時に48cc/分で15秒間添加した。その3分後にX-2液を60cc/分で20秒間添加した。また3分後にAg-1液とX-1液を48cc/分で45秒間、同時混合添加した。攪拌回転数を750rpmに上げ、更に1分後ゼラチン水溶液〔 $\text{H}_2\text{O}$  1200cc、ゼラチン10g、 $\text{NaOH}$  1N液7cc、 $\text{NaCl}$  1.7g〕を添加し、更に4分後、12分間で $75^\circ\text{C}$ に昇温し、25分間熟成した。さらにKI溶液（ $0.01\text{g/cc}$ ）を7.5cc添加して5分間熟成した後、増感色素BおよびCを銀1モルあたりそれぞれ $4.8 \times 10^{-4}$ モルおよび $3.2 \times 10^{-4}$ モル加え、さらに20分間攪拌した。温度を $40^\circ\text{C}$ に降下させた後、通常のプロキュレーション法で水洗した。水洗後、乳剤1gあたりゼラチン0.1gとなるようにゼラチンと蒸留水を加えた。さらに、苛性ソーダと $\text{NaCl}$ でpH6.2、pAg7.5に調整した。得られた乳剤を採取し、粒子のレプリカの電子顕微鏡写真像（TEM像）を観察した。それによると、全AgX粒子の投影面積計の96%が主平面が{100}面の平板状粒子であり、その円相当直径の平均は $0.68\mu\text{m}$ 、円相当直径の変動係数は20.4%、主平面間の距離の平均は $0.12\mu\text{m}$ 、主平面間の距離の変動係数が33.4%、平均アスペクト比は6.6であった。

【0047】実施例12（{100}平板粒子(L)；本発明）

特開昭51-83097号に記載の反応容器に〔 $\text{H}_2\text{O}$  1200cc、ゼラチン（メチオニン含率が約 $40\mu\text{mol/g}$ の脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン）25g、 $\text{NaCl}$  1g、 $\text{HNO}_3$  1N液4.5ccを含みpH 4.5〕を入れ、 $40^\circ\text{C}$ に恒温した。1200rpmで攪拌しながらAg-1液（ $\text{AgNO}_3$   $0.2\text{g/cc}$ ）とX-1液（ $\text{NaCl}$   $0.069\text{g/cc}$ ）を同時に48cc/分で15秒間添加した。その3分後にX-2液（ $\text{KBr}$   $0.012\text{g/cc}$ ）を60cc/分で20秒間添加した。また3分後にAg-1液（ $\text{AgNO}_3$   $0.2\text{g/cc}$ ）とX-1液（ $\text{NaCl}$   $0.069\text{g/cc}$ ）を48cc

c/分で45秒間、同時混合添加した。攪拌回転数を750rpmに下げ、更に1分後ゼラチン水溶液〔 $\text{H}_2\text{O}$  1200cc、ゼラチン10g、 $\text{NaOH}$  1N液7cc、 $\text{NaCl}$  1.7g〕を添加し、更に4分後、12分間で $75^\circ\text{C}$ に昇温し、25分間熟成した。さらにKI溶液（ $0.01\text{g/cc}$ ）を7.5cc添加して5分間熟成した後、増感色素BおよびCを銀1モルあたりそれぞれ $4.8 \times 10^{-4}$ モルおよび $3.2 \times 10^{-4}$ モル加え、さらに20分間攪拌した。温度を $40^\circ\text{C}$ に降下させた後、通常のプロキュレーション法で水洗した。水洗後、乳剤1gあたりゼラチン0.1gとなるようにゼラチンと蒸留水を加えた。さらに、苛性ソーダと $\text{NaCl}$ でpH6.2、pAg7.5に調整した。得られた乳剤を採取し、粒子のレプリカの電子顕微鏡写真像（TEM像）を観察した。それによると、全AgX粒子の投影面積計の98%が主平面が{100}面の平板状粒子であり、その円相当直径の平均は $0.66\mu\text{m}$ 、円相当直径の変動係数は16.7%、該主平面間の距離の平均は $0.11\mu\text{m}$ 、その該主平面間の距離の変動係数が14.9%、平均アスペクト比は7.3であった。

【0048】実施例13（化学増感）

実施例4から12の乳剤を、 $60^\circ\text{C}$ において、チオスルホン酸ナトリウム、1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール、チオ硫酸ナトリウム及び塩化金酸を用いて最適に化学増感した。こうして、化学増感乳剤DからLを得た。

【0049】実施例14（塗布試料の調製と写真性および安定性の評価）

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに第一層〜第七層の写真構成を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の塗布試料を作成した。各写真構成層の塗布液は、以下のようにして調製した。

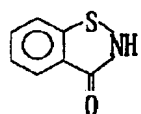
【0050】塗布液調製

カプラー、色像安定剤、紫外線吸収剤を溶媒および酢酸エチルに溶解し、この液を界面活性剤を含む10重量%ゼラチン水溶液に高速攪拌乳化機（ディゾルバー）で乳化分散させ、乳化分散物を調製した。前記乳化分散物と塩臭化銀乳剤とを混合溶解し、後記組成となるように塗布液を調製した。

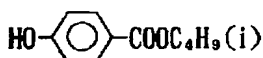
【0051】各層のゼラチン硬化剤として、1-オキシ-3,5-ジクロロ-5-トリアジンナトリウムを用いた。また、各層にAb-1、Ab-2およびAb-3をそれぞれ全量が $15.0\text{mg/m}^2$ 、 $60.0\text{mg/m}^2$ 、 $5.0\text{mg/m}^2$ および $10.0\text{mg/m}^2$ となるように添加した。

【0052】

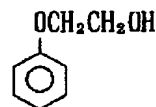
【化5】

19  
(Ab-1) 防腐剤

(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



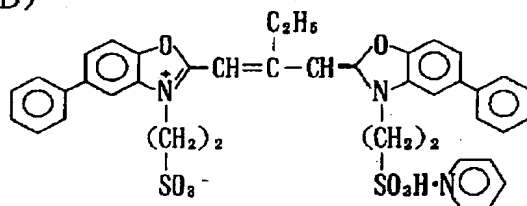
【0053】各感光性乳剤層に用いた高塩化銀乳剤は以下である。

青感性乳剤層（表1参照）

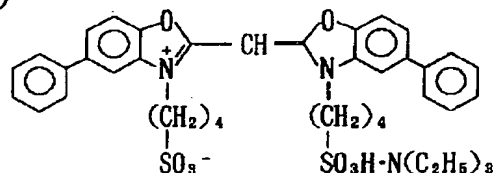
緑感性乳剤

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.45 μmの大サイズ乳剤と0.35 μmの小サイズ乳剤との1:3混合物（銀モル比）。粒子サイズの変動係数は10%および8%。各サイズの乳剤とも臭化銀0.4モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）に\*

（増感色素D）



（増感色素E）



【0055】赤感光性乳剤層塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.40 μmの大サイズ乳剤と0.30 μmの小サイズ乳剤との1:1混合物（銀モル比）。粒子サイズの変動係数は0.09と0.11。各サイズの乳剤とも臭化銀0.5モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）に増感色素GおよびHを、

\* 増感色素Dを、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ $3.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ $3.6 \times 10^{-4}$ モル添加した。また、増感色素Eを、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ $4.0 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ $2.8 \times 10^{-4}$ モル添加した。

【0054】

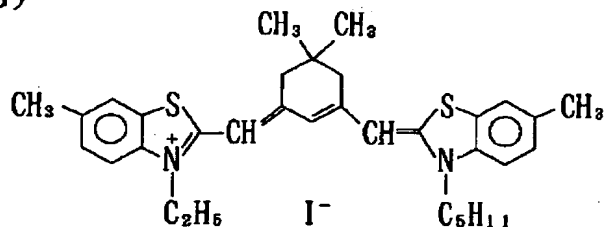
【化6】

れぞれ $9.0 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ $1.2 \times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、以下の化合物Iをハロゲン化銀1モルあたり $3.0 \times 10^{-3}$ モル添加した。

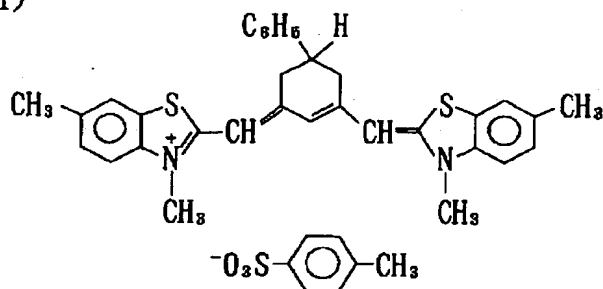
【0056】

【化7】

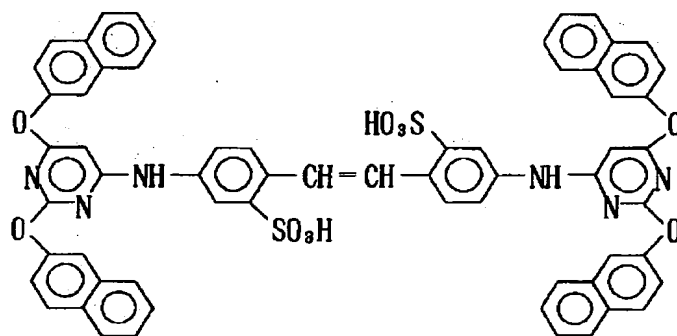
21  
(増感色素G)



(増感色素H)



(化合物 I)



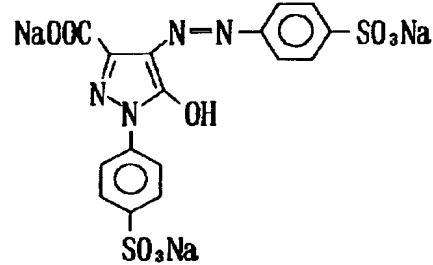
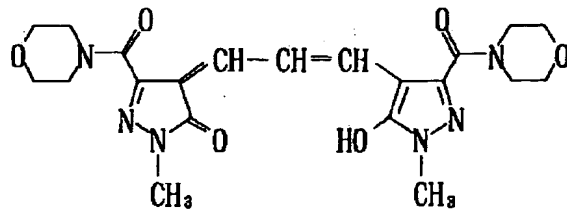
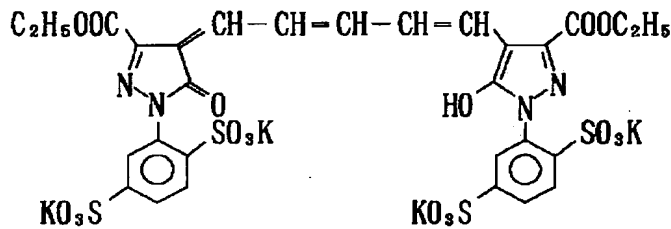
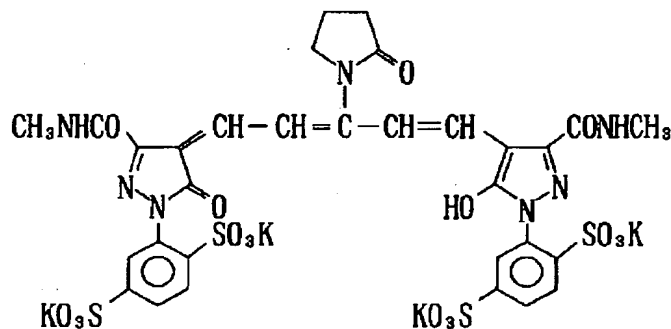
【0057】また、青感性、緑感性および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モルあたり、 $3.3 \times 10^{-4}$  モル、 $1.0 \times 10^{-3}$  モルおよび  $5.9 \times 10^{-4}$  モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ  $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.6 \text{ mg/m}^2$  および  $0.1 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンをハロゲ

ン化銀1モルあたり、それぞれ  $1 \times 10^{-4}$  モル、 $2 \times 10^{-4}$  モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体（重量比1:1、平均分子量200000~400000）を  $0.05 \text{ g/m}^2$  添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ  $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $6 \text{ mg/m}^2$  および  $18 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0058】

【化8】

23

(2mg/m<sup>2</sup>)(4mg/m<sup>2</sup>)(9mg/m<sup>2</sup>)(9mg/m<sup>2</sup>)

【0059】(層構成)以下に各層の構成を表す。数字は塗布量(g/m<sup>2</sup>)を表す。乳剤の場合は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料(TiO<sub>2</sub> ; \*

第一層(赤感性乳剤層)

乳剤(前述の赤感性乳剤)

ゼラチン

\* 含有率16重量%、ZnO；含有量4重量%)と蛍光増白剤(4,4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル)スチルベンを13mg/m<sup>2</sup>)、青味染料(群青)を96mg/m<sup>2</sup>含む]

【0060】

0.12

0.59

25

26

シアンカプラー (E x C-1)	0. 13
シアンカプラー (E x C-2)	0. 03
色像安定剤 (C p d-7)	0. 01
色像安定剤 (C p d-9)	0. 04
色像安定剤 (C p d-15)	0. 19
色像安定剤 (C p d-18)	0. 04
溶媒 (S o l v-5)	0. 09

【0061】

## 第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 60
混色防止剤 (C p d-19)	0. 09
色像安定剤 (C p d-5)	0. 007
色像安定剤 (C p d-7)	0. 007
紫外線吸収剤 (U V-C)	0. 05
溶媒 (S o l v-5)	0. 11

【0062】

## 第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 (緑感性乳剤)	0. 14
ゼラチン	0. 73
マゼンタカプラー (E x M)	0. 15
紫外線吸収剤 (U V-A)	0. 05
色像安定剤 (C p d-2)	0. 02
色像安定剤 (C p d-7)	0. 008
色像安定剤 (C p d-8)	0. 07
色像安定剤 (C p d-9)	0. 03
色像安定剤 (C p d-10)	0. 009
色像安定剤 (C p d-11)	0. 0001
溶媒 (S o l v-3)	0. 06
溶媒 (S o l v-4)	0. 11
溶媒 (S o l v-5)	0. 06

【0063】

## 第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 48
混色防止剤 (C p d-4)	0. 07
色像安定剤 (C p d-5)	0. 006
色像安定剤 (C p d-7)	0. 006
紫外線吸収剤 (U V-C)	0. 04
溶媒 (S o l v-5)	0. 09

【0064】

## 第五層 (青感性乳剤層)

乳剤 (表1参照)	0. 24
ゼラチン	1. 25
イエローカプラー (E x Y)	0. 57
色像安定剤 (C p d-1)	0. 07
色像安定剤 (C p d-2)	0. 04
色像安定剤 (C p d-3)	0. 07
色像安定剤 (C p d-8)	0. 02
溶媒 (S o l v-1)	0. 21

【0065】

## 第六層 (紫外線吸収層)

(15)

特開2000-171928

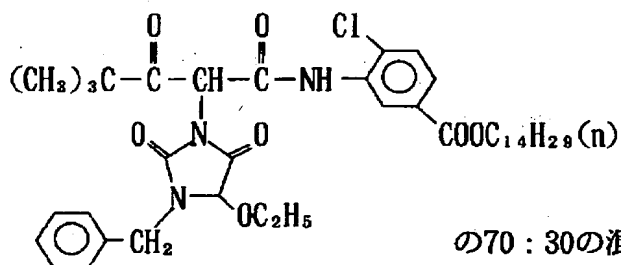
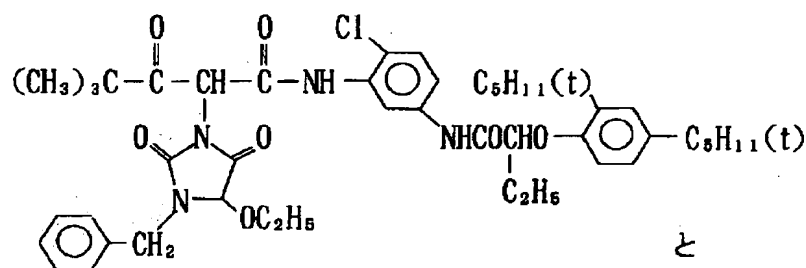
27	28
ゼラチン	0. 3 2
紫外線吸収剤 (UV-C)	0. 4 2
溶媒 (Solvent)	0. 0 8
第七層 (保護層)	
ゼラチン	0. 7 0
ポリビニルアルコールのアクリル変成共重合体 (変成度17%)	0. 0 4
流動パラフィン	0. 0 1
界面活性剤 (Cpd-13)	0. 0 1
ポリジメチルシロキサン	0. 0 1
二酸化珪素	0. 0 0 3

【0066】

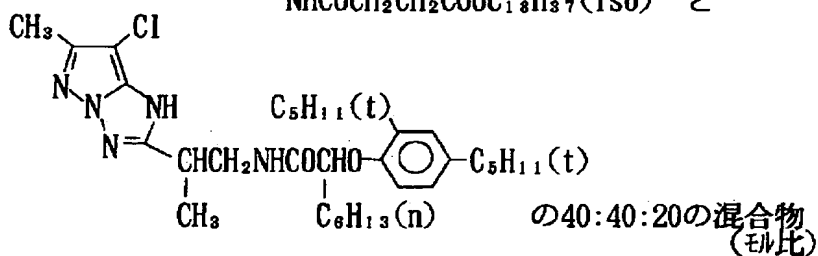
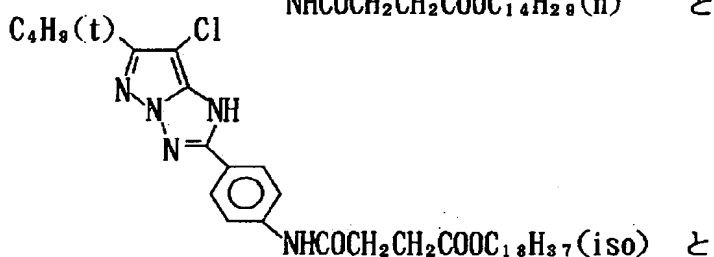
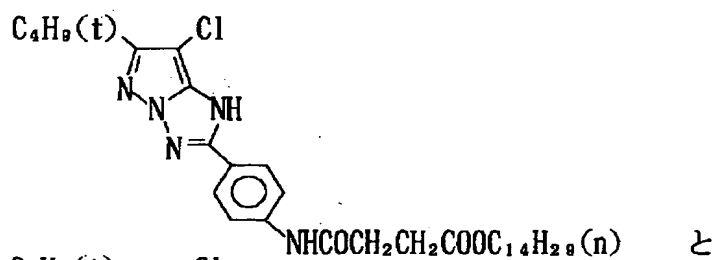
【化9】



29  
(ExY)イエローカプラー

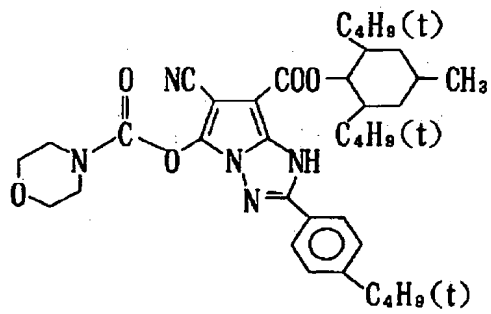


(ExM)マゼンタカプラー

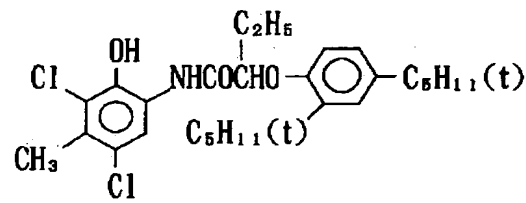


31  
(ExC-1)シアンカプラー

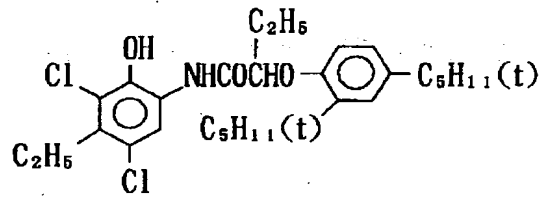
\*【0068】  
【化11】



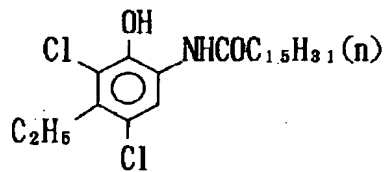
10  
\*  
(ExC-2)シアンカプラー



と



と



の50:25:25混合物 (m比)

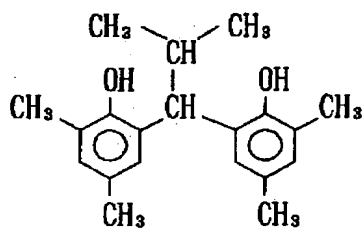
【0069】

【化12】

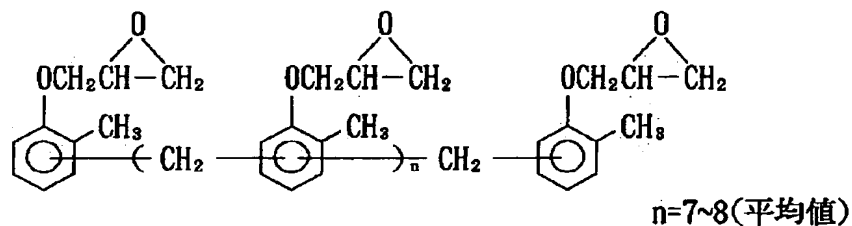
33  
(Cpd-1)色像安定剤



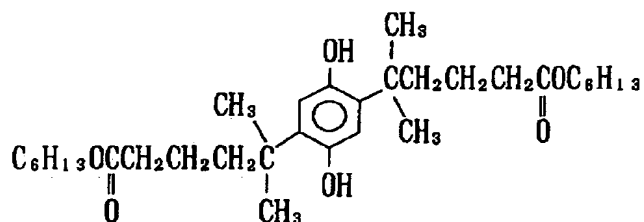
(Cpd-2)色像安定剤



(Cpd-3)色像安定剤



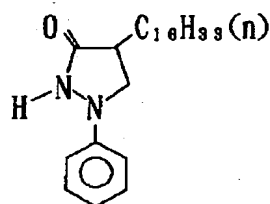
(Cpd-4)混色防止剤



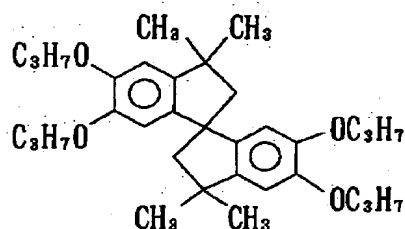
35  
(Cpd-5) 混色防止助剤



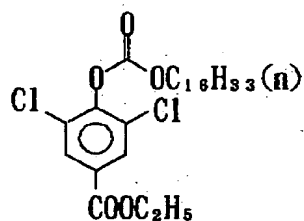
36  
(Cpd-7) 混色防止助剤



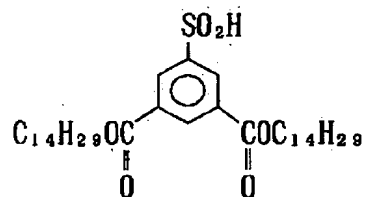
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



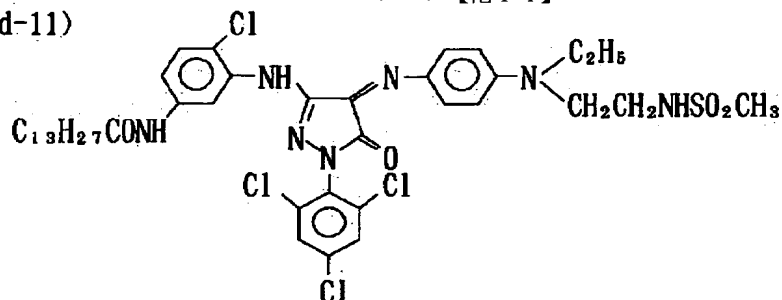
(Cpd-10) 色像安定剤



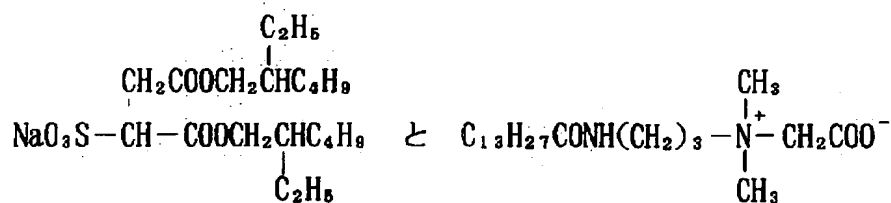
【0071】

(Cpd-11)

\* \* 【化14】



(Cpd-13) 界面活性剤

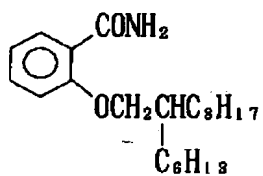


の7:3混合物(モル比)

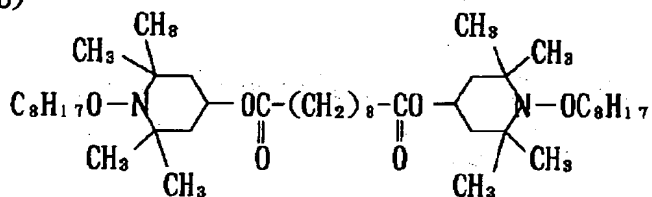
【0072】

【化15】

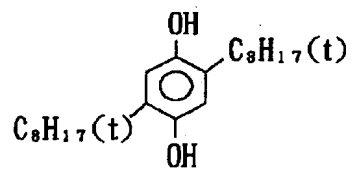
<sup>37</sup>  
(Cpd-15)



(Cpd-18)



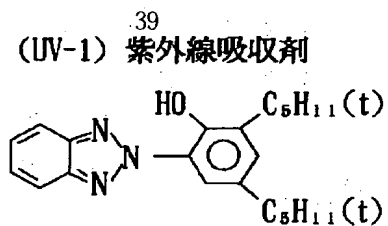
(Cpd-19) 混色防止剤



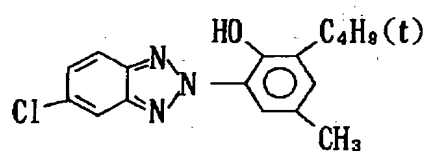
【0073】

【化16】

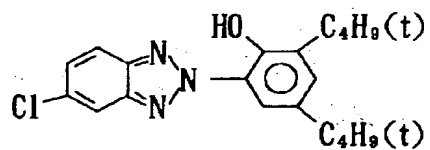
(UV-1) 紫外線吸収剤



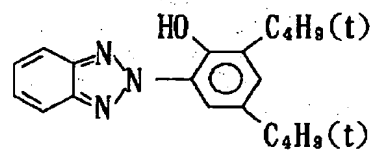
(UV-2) 紫外線吸収剤



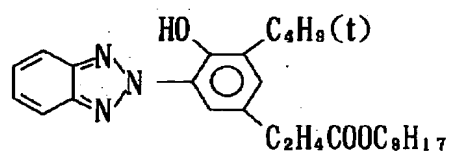
(UV-3) 紫外線吸収剤



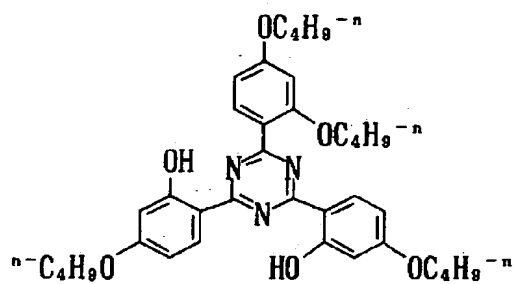
(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



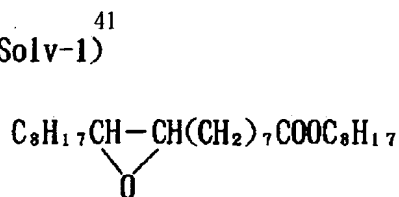
(UV-7) 紫外線吸収剤



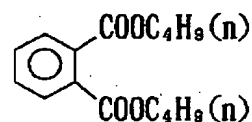
UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3の混合物(重量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2の混合物(重量比)

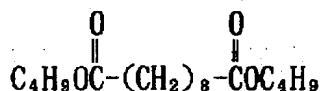
(Solv-1)



(Solv-2)



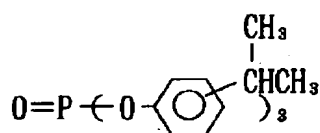
(Solv-3)



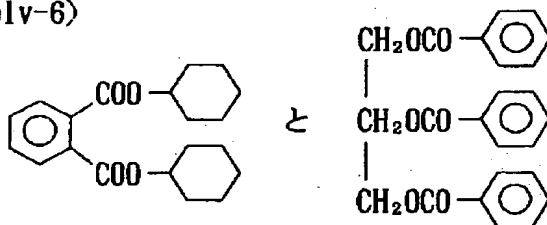
(Solv-4)



(Solv-5)

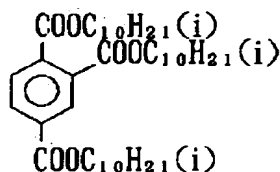


(Solv-6)

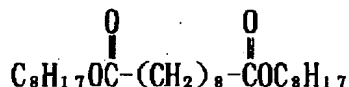


との1:1混合物(重量比)

(Solv-7)



(Solv-8)



【0075】以上のような層構成を持つ感光材料の青感性層に、表1の乳剤を用いて塗布試料D~Lを得た。

【0076】(露光)下記露光装置を用い、B、G、R、3色のレーザー光で3色分解の階調を露光を与えた。その際、各試料に対して、最適な改良が得られるようにレーザー出力を補正した。

【0077】(露光装置)光源は、半導体レーザーGaAlAs(発振波長;808.5nm)を励起光源としたYAG固体レーザー(発振波長;946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザーGaAlAs(発振波長;808.5nm)を励起光源としたYVO<sub>4</sub>固体レーザー(発振波長;1064nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した532nmと、AlGaInP(発振波長;680nm:松下

電産製タイプNo. LN9R20)とを用いた。3色それぞれのレーザー光はAOMにて強度変調されポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、カラー印画紙上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。この走査露光は、600dpiであり、光ビーム径測定装置[1180GP/ビームスキャン社製(米国)]を用いた光ビーム径測定では、B、G、Rとも65μmであった(主走査方向径/副走査方向径の差が1%以内の円形ビームであった)。

【0078】(現像処理: dry to dry 180秒)上記のようにして露光した試料を富士写真フイルム社製CP45X処理を行った。処理の終了した発色試料を富士写真フイルム社製TCD型濃度測定装置を用いて反射濃度

を測定した。感度はカブリ濃度よりも1.0高い発色濃度を与えるのに必要な露光量で表した。青感性層について、塗布試料Dの感度を100とした相対値で表し、結果を表1に示す。

【0079】(処理安定性試験)さらに、試料の安定性を調べるために、CP45X処理において、現像液(P1)中に漂白定着液(P2)をP1、1リットルあたり、P2を0.5cc混入させ、それ以外はCP45Xと同じ処理を行った。P2混入液で現像した場合の感度の、混入しない現像液で現像した場合の感度に対する相対値の対

数

を処理安定性と定義して表1に示した。感度はかぶり\*

表1

塗布 試料	粒子	円相当径 $\mu\text{m}$ 変動係数%	厚み $\mu\text{m}$ 変動係数%	組成 主平面	青 露 光		処理安定性	
					かぶり	感 度		
D	D	1.32 24.0	0.127 30.6	AgCl {111}	0.03	100	0.08	比 較
E	E	1.41 22.0	0.116 18.9	AgCl {111}	0.02	115	0.05	本発明
F	F	1.46 20.1	0.113 14.9	AgCl {111}	0.02	131	0.03	本発明
G	G	0.54 24.3	0.111 21.5	AgCl {111}	0.03	28	0.14	比 較
H	H	0.58 19.5	0.102 15.6	AgCl {111}	0.02	35	0.06	本発明
I	I	0.58 21.5	0.104 18.6	AgCl {111}	0.02	88	0.05	本発明
J	J	0.60 20.8	0.102 16.3	AgCl/Br {111}	0.02	85	0.04	本発明
K	K	0.68 20.4	0.120 33.4	AgCl {100}	0.04	78	0.14	比 較
L	L	0.66 16.7	0.11 14.9	AgCl {100}	0.03	80	0.07	本発明

【0082】実施例15(単分散粒子を最下層に用いた場合)

実施例14において、塗布試料GからJの第1層と第5層とを入れ替えた試料を調製し、それぞれRGからRJ※

表2

塗布 試料	粒子	円相当径 $\mu\text{m}$ 変動係数%	厚み $\mu\text{m}$ 変動係数%	組成 主平面	青 露 光		処理安定性	
					かぶり	感 度		
RG	G	0.54 24.3	0.111 21.5	AgCl {111}	0.03	100	0.09	比 較
RH	H	0.58 19.5	0.102 15.6	AgCl {111}	0.02	121	0.06	本発明
RI	I	0.58 21.5	0.104 18.6	AgCl {111}	0.02	305	0.04	本発明
RJ	J	0.60 20.8	0.102 16.3	AgCl/Br {111}	0.02	295	0.03	本発明

【0084】表2に示すように、本発明により処理安定性が改良されたが、単分散粒子層が最上層にある場合に

\* プラス1.5の濃度を与える露光量として測定した。

【0080】表1の結果より、本発明に係わる乳剤は高感度、低かぶりで処理安定性が高い。処理安定性は特に小サイズ粒子で低いが、本発明の効果は小サイズ域で顕著で、処理安定性は大きく改良された。さらに、ヨウドやブロムを併用することで、本発明の効果は促進された。{100}平板粒子でも本発明の効果は顕著であるが、{111}平板粒子でより効果が大きかった。

【0081】

【表1】

※とした。これらの試料について、実施例14と同様の試験を行った。結果を表2に示した。

【0083】

【表2】

比較して効果は少なかった。

【0085】実施例16(dry to dry 60秒処理した



場合)

実施例14の塗布試料DからJに対して、下記の dry t\*

\* o dry 60秒処理を行った。露光は実施例14と同様に  
行った。

処理工程	温度	時間	補充液	タンク容量
カラー現像	45℃	15秒	35ml	2リットル
漂白定着	40℃	15秒	38ml	1リットル
リンス①	40℃	10秒	—	1リットル
リンス②	40℃	10秒	—	1リットル
リンス③	40℃	10秒	90ml	1リットル
乾燥	80℃	10秒	—	—

(リンス③→①へのタンク向流方式とした)

\*感光材料1m<sup>2</sup>あたりの補充量

【0086】上記の処理では、リンス③の水は逆浸透膜に圧送し、透過水はリンス③に供給し、逆浸透膜を通過しなかった濃縮水はリンス②に戻して使用した。なお、各リンス間はクロスオーバー時間を短縮するため、槽間にブレードを設置し、その間に感材を通過させた。ま ※

※た、各工程には特開平8-314088号記載の吹き付け装置を用い吹き付け量を1タンクあたり4～6リットル/minに設定して循環処理液を吹き付けた。

【0087】各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
トリイソプロピルナフタレン(β)スルホン酸ナトリウム	0.1g	0.1g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g	3.0g
1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸二ナトリウム塩	0.5g	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	15.8g	—
臭化カリウム	0.04g	—
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	18.0g	18.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	8.0g	23.0g
ナトリウム-ビス-(2,4-ジスルホナートエチル-1,3,5-トリアジル-6)-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホナート	5.0g	6.0g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃)	10.35	12.80

【0088】漂白定着液は2成分の補充液を下記のように★ ★に混合して調製した。

漂白定着液	タンク液	補充量(下記量で1m <sup>2</sup> 当たり合計38ml)
第1補充液	260ml	18ml
第2補充液	290ml	20ml
水を加えて	1000ml	
pH(25℃)	5.0	

【0089】第1および第2補充液の組成は下記の通り☆ ☆である。

第1補充液	
水	150ml
エチレンビスグアニジン硝酸塩	30g
亜硫酸アンモニウム・1水塩	226g
エチレンジアミン四酢酸	7.5g
蛍光増白剤(*1)	1.0g

臭化アンモニウム 30g  
 チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル) 340ml  
 水を加えて 1000ml  
 pH (25℃) 5.82  
 (\*1) トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤(昭和化学(株)製ハッコウ  
 ールFWA-SF)

## 【0090】

## 第2補充液

水 140ml  
 エチレンジアミン四酢酸 11.0g  
 エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム 384g  
 酢酸(50%) 230ml  
 水を加えて 1000ml  
 pH (25℃) 3.35

## 【0091】リンス液

イオン交換水(Ca、Mg各々3ppm以下)

## 【0092】結果を表3に示した。感度は塗布試料Dの

値を100とした相対値で表した。迅速処理した場合で\*

\*も本発明の効果は顕著であった。

## 【0093】

## 【表3】

表3

塗布 試料	粒子	円相当径 $\mu\text{m}$ 変動係数%	厚み $\mu\text{m}$ 変動係数%	組成 主平面	青 露 光		処理安定性	
					かぶり	感 度		
RG	G	0.54 24.3	0.111 21.5	AgCl {111}	0.03	100	0.15	比 較
RH	H	0.58 19.5	0.102 15.6	AgCl {111}	0.02	128	0.07	本発明
RI	I	0.58 21.5	0.104 18.6	AgCl {111}	0.02	320	0.05	本発明
RJ	J	0.60 20.8	0.102 16.3	AgClIBr {111}	0.02	313	0.04	本発明

## 【0094】

【発明の効果】本発明により、高感度で低カブリであり、且つ、処理安定性の高い写真用ハロゲン化銀乳剤及び該乳剤を用いた感光材料及び現像処理法が達成された。

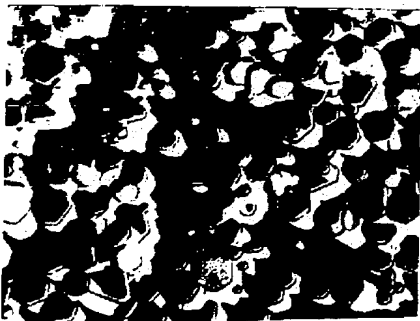
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例8の16分間熟成後のハロゲン化※

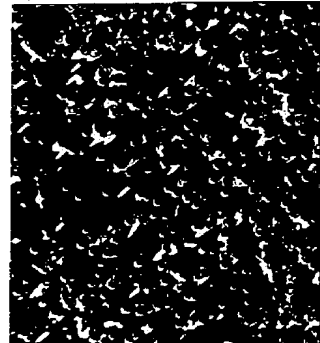
30※銀粒子の結晶構造を示す電子顕微鏡写真であり、その倍率は、24000倍である。図中の黒丸は粒径0.22 $\mu\text{m}$ のラテックス球である。

【図2】図2は実施例9の最終のハロゲン化銀粒子の結晶構造を示す電子顕微鏡写真であり、その倍率は3000倍である。図中の黒丸は粒径0.5 $\mu\text{m}$ のラテックス球である。

【図1】



【図2】



(26)

特開2000-171928

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 1/09  
5/26

識別記号

F I

G 0 3 C 1/09  
5/26

テーマコード(参考)